

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 254 276

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 73 45627**

(54) - Compositions fongicides à base d'esters phosphoniques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). A 01 N 9/36.

(22) Date de dépôt ..... 14 décembre 1973, à 14 h 55 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 28 du 11-7-1975.

(71) Déposant : PEPRO. Société pour le Développement et la Vente de Spécialités Chimiques, résidant en France.

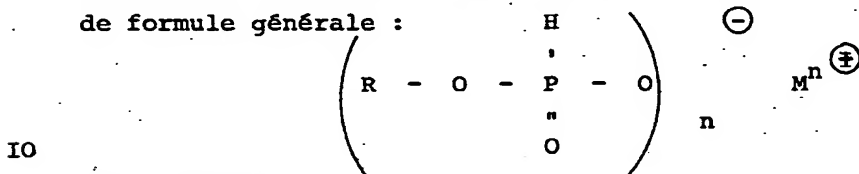
(72) Invention de : Jacques Ducret, Guy Lacroix, et Jean-Michel Gaulliard.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne des compositions fongicides à base de mono esters de l'acide phosphonique (ou phosphonates) et leurs sels. Ces composés sont quelquefois également appelés monoalcoyl (aryl ...) phosphites.

Elle concerne plus particulièrement des compositions utilisables pour la lutte contre les champignons parasites des plantes contenant, comme matière active, au moins un composé de formule générale :



dans laquelle :

- R est un radical alcoyl, linéaire ou ramifié, éventuellement halogéné ou nitré, contenant de 1 à 18 atomes de carbone, alcényl ou alcynyl éventuellement halogéné, alcoxy-alcoyl, alcénoxyalcoyl, la partie hydrocarbonée de ces quatre types de radicaux contenant de 1 à 8 atomes de carbone, un radical cyclohexyl, un radical aryl ou arylalcoyl, notamment phényl, ou phénylalcoyle, éventuellement substitué ou encore un radical hétérocyclique éventuellement lié à l'oxygène par une chaîne aliphatique, notamment tétrahydrofurfuryle,
- M est un atome d'hydrogène, un cation ammonium, éventuellement substitué ou un cation métallique. Comme exemples de métaux, on peut citer les métaux alcalins, alcalino-terreux, ou des métaux plus lourds tels que cuivre, fer, nickel, manganèse ou zinc,
- n est un nombre entier égal à la valence de M.

Certains de ces composés sont en soi connus V.V. Orlovski et col. Journal of Gen. Chem. URSS vol 42 p 1924 (1972) décrit la préparation de nombreux sels de monoalcoyl-phosphites et en particulier de monoéthylphosphites à cations métalliques ou ammoniums plus ou moins substitués, mais il n'est pas mentionné que ces composés ont des propriétés fongicides.

La demanderesse a maintenant découvert que les composés selon l'invention possèdent d'excellentes propriétés fongicides notamment sur différents mildious tels que le mildiou de la vigne, celui du tabac et celui du houblon.

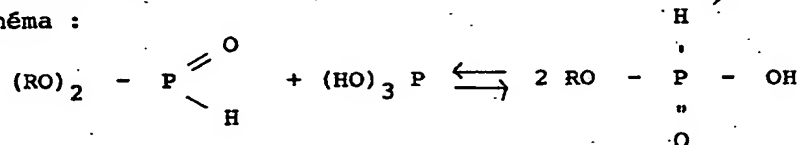
Ces composés peuvent être obtenus selon les méthodes générales suivantes (Cf. HOUBEN-WEYL tome XII vol 2

.../...

p 5 à II).

Tout d'abord, on peut préparer les phosphonates par transestérification d'un dialcoyl phosphonate par l'acide phosphoreux (E.E. NIFANTEV, L.P. LEVITAN C.A. II07 e, 1966) selon

le schéma :



Selon ce procédé a été préparé le O-éthyl

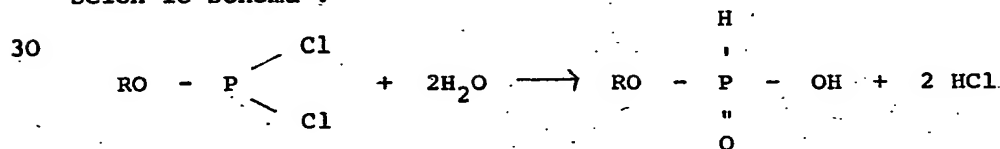
phosphonate : on chauffe pendant 6 heures à 150°C un mélange équimoléculaire de O,O-diéthyl phosphonate et d'acide phosphoreux. On obtient avec un rendement quantitatif un liquide d'indice  $n_D^{20} = 1,4211$  et de densité à 20°  $d = 1,0043$ .

Selon ce procédé, on peut également préparer

les composés suivants :

- O-méthyl phosphonate
- O-n hexyl phosphonate
- O-iso octyl phosphonate
- O-n nonyl phosphonate
- O-n décyl phosphonate
- O-n dodécyl phosphonate
- O-n hexadécyl phosphonate
- O-cyclohexyl phosphonate
- O-phényl phosphonate
- O-benzyl phosphonate.

On peut également obtenir (Cf. HOUBEN-WEYL tome XII vol 2 p 6) des esters selon l'invention par hydrolyse d'un dichlorure d'acide phosphoreux avec deux équivalents d'eau selon le schéma :



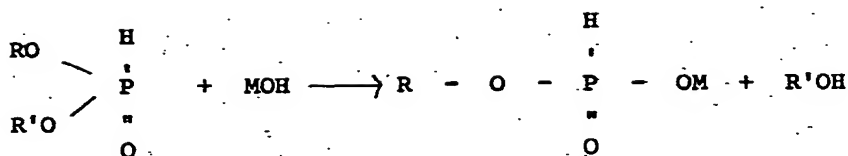
Selon ce procédé, on peut notamment préparer le O-octyl phosphonate.

En ce qui concerne les sels, au moins deux voies sont possibles :

la première (Cf. HOUBEN-WEYL tome XII vol 2 p 7) consiste à hydrolyser ou saponifier un O,O-dialcoyl phosphonate selon le

schéma :

.../...



Cette méthode convient particulièrement

5 pour les sels d'ammonium et les sels alcalins.

On a ainsi préparé le O-éthyl phosphonate de sodium. On coule, sous agitation, goutte à goutte un équivalent de soude en solution hydroalcoolique sur une solution hydroalcoolique de O,O-diéthyl phosphonate. On laisse reposer  
10 pendant 2 heures. L'alcool puis l'eau sont ensuite éliminés par distillation au bain marie et sous pression réduite. Le résidu solide est recristallisé dans l'alcool absolu.

Point de fusion :  $> 300^{\circ}\text{C}$

Rendement : 68 %

15 Analyse pour  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{Na P}$

%	C	H	P
Calculé	18,18	4,54	23,45
Trouvé	18,18	4,63	23,38

Selon cette méthode on a préparé :

- 20 - le O-méthyl phosphonate de sodium - point de fusion  $125^{\circ}\text{C}$   
 - le O-n.propyl phosphonate de sodium - " "  $195^{\circ}\text{C}$   
 - le O-isopropyl phosphonate de sodium - " "  $196^{\circ}\text{C}$   
 - le O-isopropyl phosphonate de sodium - " "  $132^{\circ}\text{C}$   
 - le O-butyl phosphonate de sodium - " "  $133^{\circ}\text{C}$   
 25 - le O-n.butyl phosphonate de sodium - " "  $178^{\circ}\text{C}$   
 - le O-n.octyl phosphonate de sodium - " "  $167^{\circ}\text{C}$   
 - le O-n.dodécyl phosphonate de sodium - " "  $100^{\circ}\text{C}$   
 - le O-n.hexadécyl phosphonate de sodium - " "  $52^{\circ}\text{C}$

En remplaçant la soude par du chlorure  
30 ferrique, on peut obtenir les sels de fer des phosphonates comme par exemple le O(2 chloro éthyl) phosphonate de fer qui se décompose vers  $135^{\circ}\text{C}$ .

Analyse centésimale pour  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{FeO}_9\text{P}_3$

%	C	H	N	P
35 Calculé	14,8	3,04	21,9	19,1
Trouvé	14,78	3,019	21,77	18,78

Les sels d'ammonium sont obtenus de la manière suivante illustrée pour le O-éthyl phosphonate d'ammo-

.../...

nium :

0,036 mole de O,O-diéthyl phosphonate sont dissous dans une solution aqueuse d'ammoniac à 25 %. On laisse reposer une heure, puis on évapore la solution au bain marie sous pression réduite.

- 5 Le résidu d'abord caoutchouteux et incolore cristallise. Par cristallisation dans un mélange éthanol-acétone, on obtient des cristaux en forme d'aiguilles incolores.

Rendement : 87 %

Point de fusion : 99 - 100° C

10 Analyse pour  $C_2H_{10}NO_3P$

%	C	H	N	P
Calculé	18,90	7,87	11,02	24,41
Trouvé	18,93	7,90	11,10	24,29




Ont été également préparés selon cette

- 15 méthode les sels d'ammonium dont les caractéristiques figurent dans le tableau ci-dessous :

.../...

Formule brute	Constantes physiques	Rendt	Analyse centésimale % Calculé Trouvé
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \oplus \\   \\ \text{O} \end{array} \text{NH}_4$			
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{P} - \text{O} \oplus \\   \\ \text{O} \end{array} \text{NH}_4$	produit hygroscopique	79 %	C 10,62 10,76 H 7,08 7,02 N 12,39 12,37 P 27,43 27,30
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \\   \\ \text{H} \\   \\ - \text{P} - \text{O} \oplus \\   \\ \text{O} \end{array} \text{NH}_4$	produit hygroscopique	100 %	C 25,53 25,76 H 8,51 8,66 N 9,93 9,93 P 21,99 21,67
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{O} - \text{P} - \text{O} \oplus \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \text{NH}_4$	produit hygroscopique PF 131°	31 %	C 25,53 25,71 H 8,51 8,76 N 9,93 9,98 P 21,99 21,96
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \\   \\ \text{H} \\   \\ - \text{P} - \text{O} \oplus \\   \\ \text{O} \end{array} \text{NH}_4$	produit hygroscopique	81 %	C 30,97 30,94 H 9,03 9,03 N 9,03 8,94 P 20,00 20,10
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} - \text{O} \oplus \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{NH}_4 \end{array}$	PF 177,5°	99 %	C 30,97 30,97 H 9,03 9,17 N 9,03 8,96 P 20,00 19,94

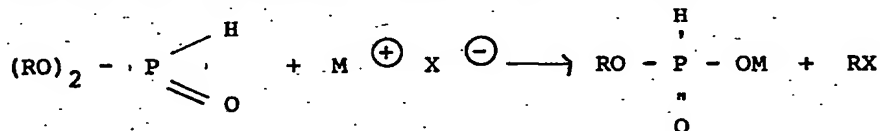
Formule brute	Constantes physiques	Rendt	Analyse centésimale % Calculé Trouvé
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\   \\ \text{O} \end{array}$			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	PF 164,5°	62 %	C 31,00 31,04 H 9,03 9,05 N 9,03 9,18 P 20,00 20,13
$\begin{array}{c} n \text{ C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+ \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-	82 %	C 45,50 44,26 H 10,43 10,08 N 6,64 6,79 P 14,69 15,10
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{NH}_4^+$	-	34 %	C 39,30 37,19 H 9,85 9,80 N 7,65 7,78 P 16,92 17,89

RO - $\text{P} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O} - \text{P} - \text{O} \oplus \text{M} \end{array}$	Formule brute	Constantes physiques	Rendt	Analyse centésimale	
				% Calculé	Trouvé
Cl $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O} \\    \\ \text{O} \end{array} - \text{O} \ominus \text{NH}_4 \oplus$	$\text{C}_2\text{H}_9\text{ClNO}_3$ P		62 %	C 14,87 H 5,57 N 8,67 P 19,20	14,78 5,69 8,70 19,19
$\text{CH}_3 \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O} \\    \\ \text{O} \end{array} - \text{O} \ominus \text{NH}_4 \oplus$	$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_4$ P	PF 56,5°	79 %	C 22,93 H 7,65 N 8,92 P 19,75	22,87 7,65 8,89 19,90
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O} \\    \\ \text{O} \end{array} - \text{O} \ominus \text{NH}_4 \oplus$	$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NO}_3$ P	Produit hygroscopique	80 %	C 25,90 H 7,19 N 10,07 P 22,30	25,83 7,30 10,10 22,22
 - $\text{O} - \text{P} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O} \\    \\ \text{O} \end{array} - \text{O} \ominus \text{NH}_4 \oplus$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}_3$ P	PF 204°	100 %	C 39,78 H 8,84 N 7,74 P 17,13	39,79 9,14 7,61 17,20
 - $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O} \\    \\ \text{O} \end{array} - \text{O} \ominus \text{NH}_4 \oplus$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_3$ P	PF 153°	41 %	C 44,4 H 6,3 N 7,4 P 16,4	44,48 6,39 7,46 16,51
 - $\text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{P} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O} \\    \\ \text{O} \end{array} - \text{O} \ominus \text{NH}_4 \oplus$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}_3$ P	PF 94°	78 %	C 32,80 H 7,65 N 7,65 P 16,92	33,29 7,86 7,26 15,39



Peuvent aussi être obtenus selon ce procédé le O-phényl phosphonate d'ammonium et les dérivés analogues substitués sur le noyau phényle.

Une autre voie de préparation des sels métalliques selon l'invention consiste à faire réagir un halogénure métallique sur un dialcoylphosphite selon le schéma :



(Cf. ORLOVSKJI et col. J. Organ. Chem. USSR vol 42 p 1924 - 1972).

Cette méthode est particulièrement intéressante pour l'obtention de sels de métaux alcalino-terreux du groupe III.

On a ainsi préparé le O-éthylphosphonate de calcium.

Un mélange de 11 g (0,01 mole) de chlorure de calcium avec 2,8 g (0,02 mole) de O.O-diéthyl phosphonate est chauffé à 110-130°C sous agitation pendant deux heures. Le mélange est ensuite refroidi. On obtient un précipité qui est filtré, lavé et donne des cristaux blancs :

Point de fusion : >420°C

Rendement : 96 %

Analyse pour  $C_4H_{12}O_6P_2Ca$

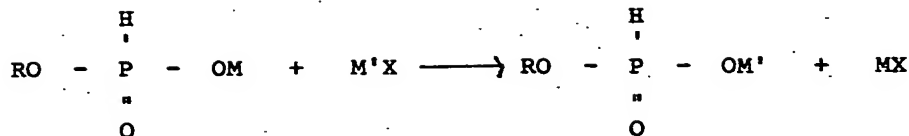
%	C	H
Calculé	18,6	1,5
Trouvé	19,12	1,98

On peut obtenir de la même manière en changeant le sel de départ :

- O-éthylphosphonate de baryum
- O-éthylphosphonate de zinc
- O-éthylphosphonate de monoéthylammonium
- O-éthylphosphonate de diéthylammonium
- O-éthylphosphonate de triéthylammonium.

A signaler enfin que les sels de métaux lourds peuvent également être obtenus à partir des sels alcalins correspondants par une réaction classique de double échange :

.../...



5 Cette méthode convient bien pour la préparation des sels de fer, de nickel, de cuivre et de manganèse.

Les exemples suivants illustrent à titre indicatif les propriétés fongicides des composés ci-après :

- I - O-méthyl phosphonate d'ammonium
- 10 2 - O-éthyl phosphonate d'ammonium
- 3 - O-éthyl phosphonate de sodium
- 4 - O-éthyl phosphonate de calcium
- 5 - O-npropyl phosphonate d'ammonium
- 6 - O-isopropyl phosphonate d'ammonium
- 15 7 - O-n butyl phosphonate d'ammonium
- 8 - O-n hexyl phosphonate d'ammonium
- 9 - O [(2.éthyl) n hexyl] phosphonate d'ammonium
- 10 10 - O-n octyl phosphonate de sodium
- 11 - O-n dodécyl phosphonate de sodium
- 20 12 - O-n hexadécyl phosphonate de sodium
- 13 - O-allyl phosphonate d'ammonium
- 14 - O-méthoxyéthyl phosphonate d'ammonium
- 15 15 - O-cyclohexyl phosphonate d'ammonium
- 16 - O-benzyl phosphonate d'ammonium
- 25 17 - O-tétrahydrofurfuryl phosphonate d'ammonium.

Exemple I : Test in vivo sur le mildiou de la vigne

Sur des feuilles de vigne fraîchement coupées, on dépose une goutte d'un mélange d'une suspension aqueuse de spores à raison de 80.000 unités/cm<sup>3</sup> environ, et d'une suspension à la dilution désirée d'une poudre mouillable, ou d'une solution acétonique, contenant la matière à tester à une concentration de 0,25 g/l.

La poudre mouillable est préparée en mélangeant pendant 1 mn dans un broyeur à couteaux les ingrédients suivants :

- 35 - matière active à tester ..... 20 %
- défloculant (lignosulfate de calcium) ..... 5 %
- mouillant (alcoylarylsulfate de sodium) ..... 1 %
- charge (silicate d'aluminium) ..... 74 %

40 Cette poudre mouillable est ensuite mélangée  
..../....

à une quantité d'eau pour une application à la dose désirée.

Dans ces conditions, on observe une protection totale pour les composés I, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, II, I2, I3, I4, I5, I6 et I7, à la dose de 0,5 g/l.

5 Exemple 2 : Test de systémie par absorption racinaire

On arrose plusieurs pieds de vigne (cépage Gamay), chacun étant dans un godet contenant de la vermiculite et une solution nutritive, avec 40 cm<sup>3</sup> d'une solution à 0,5 g/l de la matière à tester. Au bout de deux jours, on contamine la vigne avec une suspension aqueuse contenant 100.000 spores/cm<sup>3</sup> de *Plasmopara viticola*. On laisse incuber pendant 48 heures, dans une chambre à 20°C et à 100 % d'humidité relative. L'observation du degré d'infestation a lieu au bout de 7 jours environ par rapport à un témoin infesté qui a été arrosé avec 40 cm<sup>3</sup> d'eau distillée.

Dans ces conditions, on observe que les composés I, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, IO, I3, I4, I5, I6 et I7, absorbés par les racines exercent une protection totale des feuilles de la vigne contre le mildiou, ce qui montre bien le caractère systémique de ces composés.

Les exemples précédents montrent les remarquables propriétés fongicides des produits selon l'invention, notamment sur le mildiou de la vigne, à savoir une action immédiate, préventive ou curative et systémique alliée à une absence totale de phytotoxicité sur vigne pour la très grande majorité d'entre eux.

De plus, ces composés peuvent être avantageusement utilisés en mélange entre eux ou avec d'autres fongicides connus comme les dithiocarbamates métalliques (manèbe, zinèbe, mancozèbe), les sels basiques ou les hydroxydes de cuivre (oxychlorure, oxysulfate ...), les (tétrahydro) phthalimides (captane, captafol, folpel), le N(I-butylcarbamoyl) 2-benzimidazole carbamate de méthyle (bénomyl), le 2-benzimidazole carbamate de méthyle, etc... soit pour compléter le spectre d'activité des composés selon l'invention, soit pour augmenter leur rémanence.

Du fait de ces propriétés, les composés selon l'invention peuvent être utilisés, à titre préventif ou curatif, pour la protection des plantes contre les maladies fongiques, notamment en agriculture, arboriculture, horticulture,

.../...

cultures maraîchère ou florale et plus particulièrement en viticulture.

Les doses d'emploi peuvent varier dans de larges limites selon la virulence du champignon et les conditions climatiques.

D'une manière générale, des compositions entre 0,01 et 5 g/l de matière active conviennent bien.

Pour leur emploi dans la pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent, ils font partie de formulations qui comprennent, en général, en plus de la matière active selon l'invention, un support et/ou un agent tensio-actif.

Le terme "support" au sens de la présente description désigne une matière, organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol, ou son transport, ou sa manipulation. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, résines, cires, engrais solides ...) ou fluide (eau, alcools, cétones, fraction de pétrole, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés).

L'agent tensio-actif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant, pouvant être ionique ou non ionique. On peut citer, par exemple, des sels d'acides polyacryliques, d'acides lignine sulfoniques, condensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras, acides gras, ou amines grasses.

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées sous la forme de poudres mouillables, de poudres pour poudrages, granulés, de solutions, de concentrés émulsionnables, d'émulsions, de concentrés en suspension et d'aérosols.

Les poudres mouillables sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent de 20 à 95 % en poids de matière et elles contiennent habituellement, en plus d'un support solide, de 0 à 5 % en poids d'agent/mouillant, de 3 à 10 % en poids d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % en poids d'un ou de stabilisants et/ou d'autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs ou des agents antimottants, colorants, etc... A titre d'exemple, voici la composition d'une poudre mouillable :

- matière active .....	50 %
- lignosulfate de calcium (déflocculant) .....	5 %

.../...

- agent mouillant anionique ..... 1 %
- silice antimottante ..... 5 %
- kaolin (charge) ..... 39 %

Des dispersions et émulsions aqueuses,

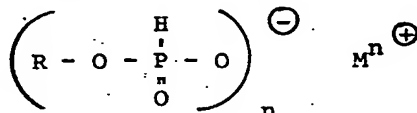
- 5 par exemple des compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Ces émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou du type huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance
- 10 épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

- Les compositions selon l'invention peuvent contenir d'autres ingrédients, par exemple des colloïdes protecteurs, des adhésifs ou épaississants, des agents thixotropes des stabilisants ou sequestrants ainsi que d'autres matières
- 15 actives connues à propriétés pesticides, en particulier acaricides ou insecticides.

RE V E N D I C A T I O N S

1) - Compositions fongicides pour la lutte contre les maladies fongiques des plantes caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active au moins un composé de formule générale :

5



dans laquelle :

- 10 - R est un radical alcoyl, linéaire ou ramifié, éventuellement halogéné ou nitré, contenant de 1 à 18 atomes de carbone, alcényl ou alcynyl éventuellement halogéné, alcoxy-alcoyl, alcénoxyalcoyl, la partie hydrocarbonée de ces quatre types de radicaux contenant de 1 à 8 atomes de carbone, un radical
- 15 cyclohexyl, un radical aryl ou arylalcoyl, notamment phényl, ou phénylalcoyl, éventuellement substitué ou encore un radical hétérocyclique éventuellement lié à l'oxygène par une chaîne aliphatique, notamment tétrahydrofurfuryle,
- M est un atome d'hydrogène, un cation ammonium,
- 20 , éventuellement substitué,
- ou un cation métallique,
- n est un nombre entier égal à la valence de M.

25

2) Composition selon 1), caractérisée en ce que la matière active est choisie parmi les phosphonates alcalins et d'ammonium.

3) - Compositions selon 2), caractérisées en ce que la matière active est l'éthylphosphonate d'ammonium.

4) - Compositions selon 2), caractérisées en ce que la matière active est l'éthylphosphonate de sodium.

30

5) - Compositions selon l'une des revendications 1) ou 2), caractérisées en ce que la matière active est le méthoxyéthylphosphonate d'ammonium.

6) - Compositions selon l'une des revendications 1) à 5), caractérisées en ce qu'elles contiennent en plus un fongicide connu.

35

7) - Procédé de lutte contre les maladies fongiques des plantes qui consiste à appliquer en traitement préventif ou curatif une composition selon l'une des revendications 1 à 6.

8) Procédé selon 7), caractérisé en ce que la maladie fongique est un mildiou.

.../...

2254276

9) - Procédé selon 8), caractérisé en ce que le mildiou est le mildiou de la vigne.